

分子網目構造からみた重付加型シリコーンゴム印象材の力学的特性

著者	細谷 誠
号	12
学位授与番号	54
URL	http://hdl.handle.net/10097/36102

氏 名 (本籍)	ほそ たい ますこと 細 谷 誠
学 位 の 種 類	歯 学 博 士
学 位 記 番 号	歯 博 第 5 4 号
学位授与年月日	昭 和 6 2 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研 究 科, 専 攻	東北大学大学院歯学研究科 (博士課程) 歯学基礎系
学 位 論 文 題 目	分子網目構造からみた重付加型シリコンゴム印象 材の力学的特性

(主査)

論文審査委員	教授 川 上 道 夫	教授 鹿 沼 晶 夫
		教授 堀 内 博

論 文 内 容 要 旨

重付加型シリコンゴム印象材は多くのすぐれた理工学的性質をもつ精密印象材として臨床において高く評価されている。

特にその反応機構から従来の重縮合型にみられるような揮発性副生物がないために、寸法安定性にすぐれているが、反面、硬化後の弾性係数や表面かたさが大きく、印象材としてはやや硬いことが難点である。

このような力学的性質や臨床上的特性と密接に関連し、それを左右しているのは、主としてこの印象材の基本的な分子網目構造つまりゴム網目構造である。

本印象材の網目構造を形成するプレポリマーは、官能基としてシリリジン基をもつハイドロジェンポリジメチルシロキサン（H シリコン）とビニル基をもつビニルポリジメチルシロキサン（V シリコン）であるが、いずれも重縮合型とは異なり、官能基の導入や分子量の調節などによって、網目構造を自由に設計できるという特徴をもっている。

本研究ではこの点を考慮し、この印象材の物性を改善するため、まず基本的な問題としてゴム硬化体の力学的性質とゴム網目構造との関係を明らかにすることにした。

そこで、まず実験材料として官能基数や分子量などの特性が異なる H シリコン 3 種と V シリコン 4 種を用意し、これらの特性検定を行った。

次にこれらを適当な組合せで、しかもプレポリマーの官能基の比率（シリリジン基／ビニル基）を変えて混合硬化させた試料を用いて動的粘弾性測定を行い、力学的性質としてゴム硬化体の貯蔵弾性率 G' と損失正切 $\tan \delta$ を求めた。

さらに同様の試料について、ベンゼンによる膨潤試験とプレポリマー中の官能基の反応度測定を行い、これよりゴム網目構造を論ずる因子であるゴム硬化体の網目鎖密度 ν と自由末端鎖補正項を算出した。

その結果、 G' はいずれの組合せにおいてもプレポリマーの官能基比がほぼ 2 ～ 3 付近で最大となり、これよりも大きくなると緩やかに低下する傾向を示した。

$\tan \delta$ は逆にこの付近で最小となるが、これ以下になると急激に上昇するため、印象材としての組成は官能基比の値が 2 ～ 3 より小さい領域つまり $\tan \delta$ が急激に上昇する領域には求めない方が良いことがわかった。

また、これらの力学的性質とゴム網目構造との関係については、 G' は網目鎖密度と比例的関係があり、 $\tan \delta$ もゴム網目構造中の自由末端鎖と密接に関係していることがわかり、プレポリマーの特性の違いによるゴム網目構造の変化に伴い、ゴム硬化体の力学的性質も変化することがわかった。

このことからシリコンプレポリマーに適切な分子設計を施し、ゴム硬化体の網目構造を調節することによって、臨床用途に適した多様な力学的性質をもつ印象材を作り出せる可能性が示唆された。

審 査 結 果 要 旨

重付加型シリコーンゴム印象材は、優れた力学的性質と寸法安定性をもっており、臨床的にも高く評価されているが、未だ改善すべき点も多い。

本材料の原料であるプレポリマーは、官能基として：Si-H 基をもつハイドロジェンポリジメチルシロキサン（H シリコーン）と、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基をもつビニルポリジメチルシロキサン（V シリコーン）であり、この両官能基が重付加して分子網目構造を作ることによって硬化する。

重縮合型の材料が、プレポリマーの両末端にしか官能基（-OH 基）を導入できないのに対して、本材料は両末端以外にも自由に官能基を導入できるため、分子量の調節と併せて、その力学的性質を左右する分子網目構造を自由に設計できるという特徴をもつが、その視点に立った印象材の研究は未だなされていない。

本論文の著者は、官能基数と分子量の異なる H シリコーン 3 種と、V シリコーン 4 種を用いて、それらを種々に組合せるとともに、さらに官能基比（ $:\text{Si-H} / -\text{CH}=\text{CH}_2$ ）を変えて混合硬化させた試料について動的粘弾性試験を行い、ゴム硬化体のこわさを表す貯蔵弾性率 G' と、弾性体としての優劣を表す損失正切 $\tan \delta$ を求めている。

さらに同様の試料について、膨潤試験と官能基の反応度測定の結果から、硬化体のゴム網目の疎密度を表す網目鎖密度と、自由末端鎖補正項を算出している。

その結果

- 1) プレポリマーの分子量、官能基数と官能基比を変えれば、硬化体の力学的性質は大幅に変わるとしている。
- 2) G' はいずれの組合せにおいても、官能基比がほぼ 2～3 の付近で最大となり、これより小さくすると急に、大きくすると緩やかに低下したとしている。
- 3) $\tan \delta$ も官能基比がほぼ 2～3 の付近で最小となり、これより小さくすると急激に、大きくすると緩やかに上昇するとしている。
- 4) 力学的性質とゴム網目構造との関係について、 G' と網目鎖密度との間には良い比例関係があり ($r = 0.98$)、 $\tan \delta$ と自由末端鎖補正項の間にも、かなり良い比例関係がある ($r = 0.90$) としている。
- 5) これらのことから、本材料のプレポリマーに適切な分子設計を施して、ゴム網目構造を調節すれば、多様な臨床的用途に適した力学的性質をもつ印象材を作り得る可能性を示唆している。

このように、本論文は重付加型シリコーンゴムの分子網目構造と力学的性質の関係を明確にしたばかりでなく、今後、多様な用途に適する印象材を開発する上で、基本となる知識を与える点で高く評価でき、歯学の発展に寄与するところが大である。したがって、本論文は十分学位授与に価するものと判断される。